

LONG-CHAIN ALKYL PENDANT TYPE RELEASE AGENT AND RELEASING METHOD

Publication number: JP2003183619

Publication date: 2003-07-03

Inventor: MOROISHI YUTAKA; INOUE TETSUO; DOI TOMOKO

Applicant: NITTO DENKO CORP

Classification:

- International: *B05D5/08; B05D7/24; C08F293/00; C09K3/00; C09K3/00; B05D5/08; B05D7/24; C08F293/00; C09K3/00; C09K3/00; (IPC1-7): C09K3/00; B05D5/08; B05D7/24; C08F293/00*

- European:

Application number: JP20010383908 20011218

Priority number(s): JP20010383908 20011218

Report a data error here

Abstract of JP2003183619

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a long-chain alkyl pendant type release agent industrially useful that has improved heat resistance, particularly causes no deterioration of releasability even when they are heated over 100 [deg.]C, and to provide a method for releasing using the agent.

SOLUTION: The long-chain alkyl pendant type release agent mainly comprises a releasable polymer containing a 12-28C long-chain alkyl group on the side chain and including a photoinitiating group that generates a free radical when it absorbs ultraviolet light, and/or an unsaturated double bond. This release agent is applied on the surface to be released and irradiated with ultraviolet light whereby the release agent is crosslinked to form the releasable layer on the surface to be released.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-183619
(P2003-183619A)

(43)公開日 平成15年7月3日(2003.7.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 9 K 3/00		C 0 9 K 3/00	R 4 D 0 7 5
B 0 5 D 5/08		B 0 5 D 5/08	Z 4 J 0 2 6
7/24	3 0 1	7/24	3 0 1 T
C 0 8 F 293/00		C 0 8 F 293/00	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-383908(P2001-383908)

(22)出願日 平成13年12月18日(2001. 12. 18)

(71)出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 諸石 裕

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 井上 徹雄

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(74)代理人 100079153

弁理士 祢▲ぎ▼元 邦夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤と剥離処理方法

(57)【要約】

【課題】 耐熱性の改良された、とくに100℃以上の加熱を行っても剥離性能が低下することのない、工業的に有用な長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤とこれを使用した剥離処理方法を提供する。

【解決手段】 側鎖に炭素数12～28の長鎖アルキル基を有するとともに、紫外線に活性な基として紫外線を吸収することによりラジカルを発生する光開始基および／または不飽和二重結合を有する剥離性ポリマーを主剤として、長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤を構成し、この剥離処理剤を被剥離処理面に塗布したのち、紫外線の照射により上記処理剤を架橋処理して、被剥離処理面に剥離処理層を形成することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 側鎖に炭素数12～28の長鎖アルキル基を有するとともに、紫外線に活性な基を有する剥離性ポリマーを主剤としたことを特徴とする長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤。

【請求項2】 紫外線に活性な基は、紫外線を吸収することによりラジカルを発生する光開始基および／または不飽和二重結合である請求項1に記載の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤。

【請求項3】 a) 側鎖に炭素数12～28の長鎖アルキル基を有するポリマーを生成する手段と、b) このポリマー中に紫外線に活性な基を導入する手段とにより、側鎖に炭素数12～28の長鎖アルキル基を有するとともに、紫外線に活性な基を有する剥離性ポリマーを生成し、これを主剤としたことを特徴とする長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤の製造方法。

【請求項4】 a) の手段は、式(1)； $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$ （式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数12～28の長鎖アルキル基である）で表されるアクリル系単量体を必須とした単量体を、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を用いて、リビングラジカル重合する手段であり、これとb) の手段とにより、剥離性ポリマーとして、側鎖に炭素数12～28の長鎖アルキル基を有するとともに、紫外線に活性な基を有するアクリル系重合体を生成する請求項3に記載の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤の製造方法。

【請求項5】 アクリル系重合体は、式(1)で表されるアクリル系単量体の重合体ブロックと上記以外の単量体の重合体ブロックとからなるブロック共重合体である請求項4に記載の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤の製造方法。

【請求項6】 b) の手段として、a) の手段におけるリビングラジカル重合に際し、紫外線に活性な基を有する単量体を使用する請求項4または5に記載の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤の製造方法。

【請求項7】 b) の手段として、a) の手段におけるリビングラジカル重合に際し、官能基を有する単量体を使用し、このリビングラジカル重合後に上記官能基を介して紫外線に活性な基を導入する請求項4または5に記載の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤の製造方法。

【請求項8】 被剥離処理面に、請求項1または2に記載の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤を塗布したのち、紫外線を照射して、上記処理剤を架橋処理することを特徴とする剥離処理方法。

【請求項9】 被剥離処理面は、剥離シートにおける基材の片面または両面である請求項8に記載の剥離処理方法。

【請求項10】 被剥離処理面は、粘着シートにおける基材の粘着剤層形成面とは反対側の面である請求項8に記載の剥離処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤に関し、またこれを使用した剥離処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】粘着シートは、被着体に軽く圧着するだけで接着できるため、多くの分野で使用されている。このような粘着シートは、通常、基材の粘着剤層形成面とは反対側の面に剥離処理層を設け、使用時の巻き戻しなどを容易にしている。また、両面粘着シートなどでは、基材上に剥離処理層を有する剥離シートを使用して、粘着面の保護や使用時の巻き戻しなどを容易にしている。

【0003】このような粘着シートや剥離シートなどの剥離処理層に用いられる剥離処理剤には、シリコーン系、長鎖アルキルペンダント系、ワックス系、フッ素系などがあり、用途に応じて使い分けられている。このうち、長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤は、シリコーン系剥離処理剤などに比べて、剥離抵抗が大きい、加熱によるシリコーン成分の飛散や粘着剤層への移行がなく、またペイントブル性（油性インク印字性）にすぐれるなどの利点があるため、各種の粘着シート、たとえば、結束用テープ、マスキングテープ、包装用テープ、シリコーン成分を嫌う電子部品用テープなどに幅広く用いられている。

【0004】この長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤としては、(イ) ポリビニルアルコールやポリエチレンイミンなどの活性水素含有高分子と炭素数22以上の脂肪族基を有するイソシアネートとの反応生成物（特開平5-295332号公報）、(ロ) エチレンオキサイド付加ポリエチレンイミンと炭素数8～60のアルキル基を有するイソシアネートなどを反応させたウレタン系ポリマー（特開平11-286534号公報、特開2000-38563号公報）、(ハ) 炭素数12以上のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートと（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリロニトリルなどを共重合させたアクリル系重合体（特公昭29-31444号公報）などを、主剤としたものが知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤は、シリコーン系剥離処理剤などに比べて、耐熱性が不十分であり、100℃以上の加熱を行うと、剥離性能が低下し、剥離力が大きくなる問題があった。たとえば、上記(イ)の剥離処理剤は70～90℃程度の熱、上記(ロ)の剥離処理剤は65℃、80%RHないし70℃、80%RHの湿熱、にそれぞれ耐える程度の耐熱性であり、上記(ハ)の剥離処理剤はこれらよりもさらに耐熱性が不足する。

【0006】本発明は、このような事情に照らして、耐熱性の改良された、とくに100℃以上の加熱を行って

も剥離性能が低下することのない、工業的に有用な長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤を提供すること、またこの剥離処理剤を使用した剥離処理方法を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するため、鋭意検討した結果、側鎖に長鎖アルキル基を有する剥離性ポリマーを主剤とした長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤において、上記の剥離性ポリマーに紫外線に活性な基を導入して、紫外線を照射して架橋処理したときには、剥離処理層の耐熱性が改良され、100℃以上の加熱を行っても剥離性能が大きく低下することのない、満足できる剥離性能が得られることを知り、本発明を完成するに至ったものである。

【0008】すなわち、本発明は、側鎖に炭素数12～28の長鎖アルキル基を有するとともに、紫外線に活性な基を有する剥離性ポリマーを主剤としたことを特徴とする長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤に係るものであり、とくに、上記の紫外線に活性な基が、紫外線を吸収することによりラジカルを発生する光開始基および／または不飽和二重結合である上記構成の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤に係るものである。

【0009】また、本発明は、a) 側鎖に炭素数12～28の長鎖アルキル基を有するポリマーを生成する手段と、b) このポリマー中に紫外線に活性な基を導入する手段とにより、側鎖に炭素数12～28の長鎖アルキル基を有するとともに、紫外線に活性な基を有する剥離性ポリマーを生成し、これを主剤とすることを特徴とする長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤の製造方法に係るものである。とくに、上記a)の手段は、式(1)； $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$ （式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数12～28の長鎖アルキル基である）で表されるアクリル系単量体を必須とした単量体を、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を用いて、リビングラジカル重合する手段であり、これとb)の手段とにより、剥離性ポリマーとして、側鎖に炭素数12～28の長鎖アルキル基を有するとともに、紫外線に活性な基を有するアクリル系重合体を生成する、中でも、式(1)で表されるアクリル系単量体の重合体ブロックと上記以外の単量体の重合体ブロックとからなるブロック共重合体を生成する、上記構成の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤の製造方法に係るものである。

【0010】さらに、本発明は、上記b)の手段として、a)の手段におけるリビングラジカル重合に際し、紫外線に活性な基を有する単量体を使用する上記構成の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤の製造方法と、上記b)の手段として、a)の手段におけるリビングラジカル重合に際し、官能基を有する単量体を使用し、このリビングラジカル重合後に上記官能基を介して紫外線に活性な基を導入する上記構成の長鎖アルキルペンダント系剥離処理

剤の製造方法とに係るものである。

【0011】また、本発明は、被剥離処理面に、上記構成の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤を塗布したのち、紫外線を照射して、上記処理剤を架橋処理することを特徴とする剥離処理方法に係るものであり、とくに、上記の被剥離処理面が、剥離シートにおける基材の片面または両面である上記構成の剥離処理方法と、さらに上記の被剥離処理面が、粘着シートにおける基材の粘着剤層形成面とは反対側の面である上記構成の剥離処理方法とに係るものである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明において主剤として用いられる剥離性ポリマーは、側鎖に炭素数12～28の長鎖アルキル基を有するとともに、紫外線に活性な基を有するポリマーであり、このような剥離性ポリマーは、a) 側鎖に炭素数12～28の長鎖アルキル基を有するポリマーを生成する手段と、b) このポリマー中に紫外線に活性な基を導入する手段とにより、生成されるものである。

【0013】上記a)の手段により生成するポリマーは、側鎖に炭素数12～28の長鎖アルキル基を有するもので、上記炭素数が12未満となると剥離性能が低下し、28を超えると原料成分の入手や取り扱い性などに問題があり、好ましくない。このようなポリマーとしては、アクリル系重合体が最も好ましいが、場合によって、アルキルイソシアネートを原料成分としたウレタン系ポリマーなどの反応生成物であってもよい。この反応生成物は、たとえば、ポリビニルアルコール系重合体やポリエチレンイミンなどに炭素数12～28の長鎖アルキル基を有するアルキルイソシアネートを反応させることにより、生成できる。

【0014】本発明に好適なアクリル系重合体は、乳化重合や溶液重合などの通常のラジカル重合法を用い、炭素数12～28の長鎖アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートとこれを単独または他の単量体とともに重合させることにより、生成できる。また、より好ましくは、上記通常のラジカル重合法に代えて、無溶剤ないし少量の溶剤系でも重合時の発熱制御が容易であるリビングラジカル重合法を用いて、上記同様の単量体を重合させることにより、生成できる。

【0015】リビングラジカル重合法は、特表平10-509475号公報に示されているように、活性化剤として遷移金属とその配位子を使用し、これらの存在下、重合開始剤を用いて、重合反応を進行させる方法である。この重合法において、炭素数12～28の長鎖アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、つまり式(1)； $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$ （式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数12～28の長鎖アルキル基である）で表されるアクリル系単量体を必須とした単量体の中から、その1種だけを重合させると単

独重合体を生成でき、2種以上を重合させると共重合体を生成できる。

【0016】また、共重合体の場合、2種以上を同時に重合させるとランダム共重合体を生成でき、順次重合させると通常のラジカル重合法では合成困難であったブロック共重合体を生成できる。たとえば、最初に式(1)で表されるアクリル系単量体Aの重合を行い、その後に上記以外の他の単量体Bの重合を行うと、重合体ブロックAと重合体ブロックBとからなるA-B型のブロック共重合体を生成でき、上記単量体Bの重合に続いて、再度単量体Aの重合を行うと、A-B-A型のブロック共重合体を生成できる。また、単量体A、Bを上記とは逆の順に重合させると、B-A-B型のブロック共重合体を生成できる。

【0017】なお、上記各種のブロック共重合体を生成する場合、設計どおりのブロック構造とするため、先の単量体の重合転化率が少なくとも50重量%を超えた時点、好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは80重量%以上になった時点で、別の単量体の重合を行うようにするのがよい。

【0018】遷移金属には、Cu、Ru、Fe、Rh、VまたはNiがあり、通常、これら金属のハロゲン化物(塩化物、臭化物など)が用いられる。配位子は、遷移金属を中心に配位して錯体を形成するものであり、ビピリジン誘導体、メルカプタン誘導体、トリフルオレート誘導体、アミン誘導体などが用いられる。このうち、Cu⁺-ビピリジン錯体が、重合の安定性や重合速度の面で、好ましい。

【0019】重合開始剤としては、 α -位にハロゲンを含有するエステル系またはスチレン系誘導体が好ましく、とくに2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸誘導体、塩化(または臭化)1-フェニル誘導体が好ましく用いられる。具体的には、2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸メチル、2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸エチル、2-ブロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ブロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸エチル、塩化(または臭化)1-フェニルエチル、エチレンビス(2-ブロモ-2-メチルプロピオネート)などを挙げることができる。

【0020】式(1)で表されるアクリル系単量体には、ラウリル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、パルミチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなどが用いられる。他の単量体には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレートなどの短鎖アルキル(メタ)アクリレートや、スチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリロニトリル、(メ

タ)アクリルアミド、マレイン酸のモノまたはジエステル、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、(メタ)アクリロイルモルホリンなどが用いられる。これら他の単量体の使用量は、剥離性能の面から、式(1)で表されるアクリル系単量体が単量体全体の30重量%以上、通常は50重量%以上、好ましくは60重量%以上となる割合とするのがよい。

【0021】リビングラジカル重合において、重合開始剤は、単量体に対し、通常0.01~10モル%、好ましくは0.1~2モル%の割合で用いられる。遷移金属は、ハロゲン化物などの形態として、重合開始剤1モルに対し、通常0.01~3モル、好ましくは0.1~1モルの割合で用いられる。その配位子は、上記の遷移金属(ハロゲン化物などの形態)1モルに対し、通常1~5モル、好ましくは2~3モルの割合で用いられる。重合開始剤と活性化剤を上記割合で使用すると、重合反応性や生成ポリマーの分子量などに好結果が得られる。

【0022】このようなリビングラジカル重合は、無溶剤でも進行させることができるし、酢酸ブチル、トルエン、キシレンなどの溶剤の存在下で進行させてもよい。溶剤を用いる場合、重合速度の低下を防ぐため、重合終了後の溶剤濃度が50重量%以下となる少量の使用量とするのがよい。無溶剤または少量の溶剤量とすると、環境衛生や安全性などの面で好結果が得られる。また、重合条件は、重合速度や触媒の失活の点より、70~130℃の重合温度で、最終的な分子量や重合温度にも依存するが、約1~100時間の重合時間とすればよい。

【0023】このようなリビングラジカル重合により生成するアクリル系重合体は、単独重合体、ランダム共重合体またはブロック共重合体からなり、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)によりポリスチレン換算にて求められる数平均分子量が通常1.5万~10万の範囲にあるのが望ましい。この分子量があまりに高すぎると、粘度が高くなって塗作業性などが悪くなり、逆に低すぎると、剥離性ポリマーとして良好な物性を発現できない。

【0024】なお、アクリル系重合体の数平均分子量(M_n)は、重合開始剤と単量体のモル比から、 M_n (計算値) = Σ (総和)〔単量体の分子量×(単量体のモル比)/(重合開始剤のモル比)〕として、求められるものである。したがって、理論的には、単量体と重合開始剤からなる原料成分の仕込み比率を調整することで、数平均分子量を任意に制御することが可能である。

【0025】このように生成されるアクリル系重合体中には、重合活性化剤として使用した遷移金属とその配位子からなる不純物が多量に含まれており、これを剥離性ポリマーとしてそのまま使用すると、上記不純物が着色の原因となったり、被剥離処理面や粘着面などにマイグレートして汚染の原因となったりする。このため、上記

不純物を適宜の手段で除去しておくのがよい。除去方法は、限定されないが、以下のような方法を採用して行うのが望ましい。

【0026】すなわち、重合後、生成したアクリル系重合体を粘度が $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下の状態として、まず、この重合体に不溶な遷移金属とその配位子を遠心分離機などにより分離除去し、ついで、この重合体に溶解している遷移金属とその配位子をイオン交換樹脂などにより分離除去する方法である。これによれば、多量の溶剤を使用することも、また重合体の収率を大きく低下させることもなく、重合体中の遷移金属とその配位子をそれぞれ 30 ppm 以下にまで低減することができ、これら不純物に起因した前記問題を回避することができる。

【0027】本発明においては、上記のように、まず、aの手段として、側鎖に炭素数 $12\sim 28$ の長鎖アルキル基を有するポリマーを生成し、とくに好ましくは上記したリビングラジカル重合により側鎖に炭素数 $12\sim 28$ の長鎖アルキル基を有するアクリル系重合体を生成し、つぎに、bの手段として、このポリマー中に紫外線に活性な基を導入する手段を付加して、側鎖に上記の長鎖アルキル基を有するとともに、紫外線に活性な基を有する剥離性ポリマーを生成する。ここで、上記の紫外線に活性な基には、紫外線を吸収することによりラジカルを発生する光開始基および／または不飽和二重結合がある。このような基は、剥離性ポリマーの生成方法に応じた、適宜の手段で導入することができる。

【0028】aの手段として、上記のリビングラジカル重合法により、側鎖に炭素数 $12\sim 28$ の長鎖アルキル基を有するアクリル系重合体を生成する場合には、bの手段として、aの手段におけるリビングラジカル重合に際し、紫外線に活性な基を有する単量体を併用することにより、上記アクリル系重合体からなるポリマー中に紫外線に活性な基を導入できる。とくに、この単量体の添加時期の選択により、ポリマー分子の任意の位置に紫外線に活性な基を導入できる。

【0029】この方法における紫外線に活性な基は、紫外線を吸収することによりラジカルを発生する光開始基であるのが望ましい。このような光開始基を有する単量体には、(メタ)アクリロイル基が付加したベンゾフェノン(ダイセルUCB社製の「エベクリルP36」)や、 $1-[4-(2\text{-ヒドロキシエトキシ})\text{フェニル}]-2\text{-ヒドロキシ}-2\text{-メチル}-1\text{-プロパン}-1\text{-オン}$ の1級の水酸基と2-イソシアナートエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物が挙げられる。

【0030】また、上記の方法とは異なり、bの手段として、aの手段におけるリビングラジカル重合に際し、官能基を有する単量体を使用し、このリビングラジカル重合後に上記官能基を介して紫外線に活性な基を導入する手段を用いてもよい。具体的には、リビングラジカル重合に際し、官能基を有する単量体として、水酸基を有

する単量体を使用して、水酸基を有するアクリル系重合体からなるポリマーを生成し、上記の水酸基を介して、紫外線を吸収することによりラジカルを発生する光開始基および／または不飽和二重結合を有する反応性化合物を、直接または間接的に反応させることにより、紫外線に活性な基を導入できる。

【0031】上記の水酸基を有する単量体としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレートなどが用いられる。このような単量体を使用してアクリル系重合体からなるポリマー中に導入した水酸基に、この水酸基と反応する官能基であるイソシアナート基とともに不飽和二重結合を有する反応性化合物、たとえば、2-イソシアナートエチル(メタ)アクリレートなどを反応させることにより、ポリマー中に紫外線に活性な基として不飽和二重結合を直接導入することができる。

【0032】また、上記の水酸基に、いったん、トリレンジイソシアネートなどのジイソシアネート化合物を反応させて、ポリマー中に水酸基よりもより活性な官能基としてイソシアナート基を導入し、このイソシアナート基と反応する官能基である水酸基とともに不飽和二重結合を有する反応性化合物、たとえば、上記した水酸基を有する単量体を反応させることにより、ポリマー中に紫外線に活性な基として不飽和二重結合を間接的に導入することができる。同様に、上記のように導入したイソシアナート基と反応する官能基である水酸基とともに、紫外線を吸収することによりラジカルを発生する光開始基を有する反応性化合物、たとえば、 $1-[4-(2\text{-ヒドロキシエトキシ})\text{フェニル}]-2\text{-ヒドロキシ}-2\text{-メチル}-1\text{-プロパン}-1\text{-オン}$ を反応させることにより、ポリマー中に、紫外線に活性な基として上記光開始基を間接的に導入することができる。

【0033】また、本発明では、側鎖に炭素数 $12\sim 28$ の長鎖アルキル基を有するポリマーを生成するaの手段として、リビングラジカル重合法ではなく、乳化重合や溶液重合などの通常のラジカル重合法により、単体重合体やランダム共重合体からなるアクリル系重合体を生成することもできるが、この場合も、bの手段として、上記のリビングラジカル重合法の場合とほぼ同様の方法により、上記アクリル系重合体からなるポリマー中に紫外線を吸収することによりラジカルを発生する光開始基および／または不飽和二重結合を導入することができる。

【0034】さらに、本発明においては、既述したとおり、側鎖に炭素数 $12\sim 28$ の長鎖アルキル基を有するポリマーを生成するaの手段として、アクリル系重合体以外に、アルキルイソシアネートを原料成分としたウレタン系ポリマーなどの反応生成物を生成することもでき

るが、この反応生成物にあっては、bの手段として、アルキルイソシアネートと反応させたのちのポリビニルアルコールなどの残存水酸基を利用して、上述した方法にて紫外線を吸収することによりラジカルを発生する光開始基および／または不飽和二重結合を有する化合物を反応させて、ポリマー中に上記のような紫外線に活性な基を導入することができる。

【0035】本発明において、上記bの手段により導入される紫外線を吸収することによりラジカルを発生する光開始基および／または不飽和二重結合からなる紫外線に活性な基の数は、アクリル系重合体などからなる剥離性ポリマー1分子あたり、1～10個、とくに好ましくは2～8個の範囲内にあるのがよい。紫外線に活性な基が過少では、架橋反応が十分に進行せず、剥離処理層の耐熱性を改善できず、また過多となると、未反応の上記基が残存して剥離性能が悪化し、粘着剤層の残留接着力が低下するなどの問題があり、いずれも好ましくない。

【0036】本発明においては、このような側鎖に炭素数12～28の長鎖アルキル基を有し、かつ紫外線に活性な基として紫外線を吸収することによりラジカルを発生する光開始基および／または不飽和二重結合を有する剥離性ポリマーを主剤とし、これにより必要により、充填剤、紫外線吸収剤、老化防止剤、顔料などの各種の添加剤を含ませて、長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤とする。

【0037】この長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤は、剥離性ポリマーの生成方法やその後の調製方法により、有機溶剤溶液タイプ、水分散タイプ、無溶剤タイプなどの種々の形態とできる。環境対策面などからは、水分散タイプや無溶剤タイプが好ましい。その中でも、無溶剤系のリビングラジカル重合法で生成した側鎖に炭素数12～28の長鎖アルキル基を有し、かつ紫外線に活性な基を有するアクリル系重合体を主剤とした無溶剤タイプの剥離処理剤が最も好ましい。

【0038】なお、上記のリビングラジカル重合法で生成したアクリル系重合体は、既述のとおり、乳化重合などの通常のラジカル重合法で生成したものに比べ、分子量がやや低い値に設定されるが、これを被剥離処理面に塗布したのち紫外線を照射して架橋処理することにより、剥離処理層の耐熱性を大きく改善でき、所期の目的とする耐熱性の良好な剥離処理層の形成が可能となる。

【0039】本発明の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤は、最終的に、紫外線の照射により架橋処理される。その際、剥離性ポリマーに紫外線に活性な基が導入されているため、紫外線によりラジカルを発生する光架橋剤を配合する必要はとくにない。しかし、上記の光架橋剤を配合すると、剥離性ポリマーの架橋度や剥離性能をより容易に調整できるので、望ましい。とくに、紫外線に活性な基が不飽和二重結合である場合、上記の光架橋剤を配合した方が望ましい。

【0040】紫外線によりラジカルを発生する光架橋剤には、ヒドロキシケトン類、ベンジルジメチルケタール類、アミノケトン類、アシルフォスフィンオキサイド類、ベンゾフェノン類、トリクロロメチル基含有トリアジン誘導体などがある。このような光架橋剤の使用量は、剥離性ポリマーからなる主剤100重量部あたり、0～10重量部、好ましくは0.05～5重量部とするのがよい。光架橋剤が過多となると、過度な架橋反応により剥離処理層が硬くなって耐久性に乏しくなり、また未反応物の転着で粘着剤層の残留接着力が低下したりする。

【0041】また、本発明の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤には、架橋反応を一段と良好に進行させるため、また被剥離処理面に対する投着性を向上させるため、さらには剥離処理層の被膜強度を向上させて耐久性を良くするため、光架橋助剤を配合してもよい。この光架橋助剤は、不飽和二重結合を有する化合物であって、剥離処理剤が被剥離処理面に薄く塗布されるため、沸点が高くて蒸発しにくいものであるのが望ましく、また分子中に(メタ)アクリロイル基などの不飽和二重結合を複数個有するものが望ましい。

【0042】このような光架橋助剤としては、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートなどの多官能モノマーや、オリゴ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレートなどのオリゴマーが用いられる。この光架橋助剤の使用量としては、剥離性ポリマーからなる主剤100重量部あたり、0～100重量部、好ましくは0～60重量部とするのがよい。光架橋助剤が過多となると、剥離処理剤として剥離性能などの面で支障をきたしやすい。

【0043】本発明においては、上記の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤を使用して、以下のように、被剥離処理面を剥離処理する。まず、被剥離処理面に、上記の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤を、ロールコーター、キスコーター、スロットダイコーター、スクイズコーターなどの適宜の塗布手段にて、0.01～10g/mm²、好ましくは0.05～1g/mm²の塗布量で塗布し、これを必要により乾燥する。つぎに、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプなどの有極ランプや無極ランプを用いて、通常50mJ/cm²以上、5J/cm²までの照射光量で紫外線を照射して、上記の剥離処理剤を架橋処理する。これにより、耐熱性にすぐれた剥離処理層が形成される。

【0044】この剥離処理方法を適用して、剥離シートを作製する場合、基材として紙、プラスチックラミネート紙、布、プラスチックラミネート布、プラスチックフィルム、金属箔、発泡体などを用い、この基材の片面または両面を被剥離処理面として、これに上記方法で架橋処理した剥離処理層を形成すればよい。また、粘着シー

トを作製する場合、上記同様の基材の一面にアクリル系やゴム系などの各種粘着剤からなる粘着剤層を設け、この粘着剤層形成面とは反対側の面を被剥離処理面として、これに上記方法で架橋処理した剥離処理層を形成すればよい。

【0045】本明細書において、剥離シートには、通常広幅の剥離シートのほか、通常狭幅の剥離テープが含まれ、また剥離ラベルなどの他の各種の剥離製品が含まれる。同様に、粘着シートには、通常広幅の粘着シートのほか、通常狭幅の粘着テープが含まれ、また粘着ラベルなどの他の各種の粘着製品が含まれる。

【0046】本発明の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤を使用した剥離処理方法によると、剥離性能と耐熱性にすぐれ、剥離後の粘着剤層の残留接着力なども満足する剥離処理層を形成できる。このため、この剥離処理方法は、上記した剥離シートや粘着シートの作製のほか、他の各種の被処理物体の剥離処理化にも応用でき、とくに各種工程紙の作製に適用することができる。

【0047】

【実施例】以下に、本発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。なお、以下において、部とあるのは重量部を意味するものとする。

【0048】実施例1

攪拌機、窒素導入管、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、オクタデシルアクリレート60gを入れ、これに2, 2'-ビピリジン0.6gを加えて、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅0.24gを加えて、反応系を90℃に加熱し、重合開始剤として2-ブロモイソ酪酸エチル0.39gを加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、90℃で10時間重合した。重合率が85重量%以上であることを確認したのち、これに2-エチルヘキシルアクリレート37.5gおよびアクリロイル化ベンゾフェノン(ダイセルUCB社製の「エベクリルP36」)2.5gをラバーセプタムから添加し、110℃で24時間加熱して重合した。

【0049】このようにして得られた重合反応物を100℃に加熱し、8,000gの遠心力で30分間遠心処理して、上澄みの重合体を得た。この重合体50gにスルホン酸型イオン交換樹脂10gを加え、100℃で1時間攪拌後、上記のイオン交換樹脂をろ去して、高純度のアクリル系重合体を生成した。このアクリル系重合体は、側鎖に長鎖アルキル基としてオクタデシル基を有するオクタデシルアクリレート重合体ブロックAと、側鎖に紫外線を吸収することでラジカルを発生する光開始基を有する2-エチルヘキシルアクリレート重合体ブロックBとからなるA-B型ジブロック共重合体で、数平均分子量は5.1万であった。上記光開始基の数は1分子あたり3個(計算値)であった。

【0050】このアクリル系重合体からなる剥離性ポリ

マーを主剤として、これ単独で長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤とした。これを基材として厚さが25μmのポリエステルフィルムの片面に、ワイヤーバーにより、0.1g/mm²の塗布量となるように塗布し、100℃で1分間加熱乾燥した。その後、上記の塗布面に、メタルハライドランプにより、紫外線を1J/cm²の照射光量で照射し、架橋処理した剥離処理層を形成して、剥離シートを作製した。

【0051】実施例2

実施例1で得たアクリル系重合体からなる剥離性ポリマーを主剤として、この主剤100部あたり、光架橋剤として2-ヒドロキシ-2-メチル-〔4-(1-メチルビニル)フェニル〕プロパノールオリゴマー0.5部を配合して、長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤とした。これを使用した以外は、実施例1と同様にして、剥離シートを作製した。

【0052】実施例3

実施例1で得たアクリル系重合体からなる剥離性ポリマーを主剤として、この主剤100部あたり、光架橋助剤として1, 4-ブタンジオールジアクリレート50部を配合して、長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤とした。これを使用した以外は、実施例1と同様にして、剥離シートを作製した。

【0053】実施例4

攪拌機、窒素導入管、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、オクタデシルアクリレート70gを入れ、これに2, 2'-ビピリジン0.6gを加えて、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅0.24gを加えて、反応系を90℃に加熱し、重合開始剤として2-ブロモイソ酪酸エチル0.58gを加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、90℃で10時間重合した。重合率が85重量%以上であることを確認したのち、これに2-エチルヘキシルアクリレート28.4gと2-ヒドロキシエチルアクリレート1.6gとをラバーセプタムから添加し、110℃で25時間加熱して重合した。

【0054】このようにして得られた重合反応物を100℃に加熱し、8,000gの遠心力で30分間遠心処理して、上澄みの重合体を得た。この重合体50gにスルホン酸型イオン交換樹脂10gを加え、100℃で1時間攪拌後、イオン交換樹脂をろ去し、高純度のアクリル系重合体を生成した。このアクリル系重合体は、側鎖に長鎖アルキル基としてオクタデシル基を有するオクタデシルアクリレート重合体ブロックAと、2-エチルヘキシルアクリレートと2-ヒドロキシエチルアクリレートとの共重合体ブロックBとからなるA-B型ジブロック共重合体であって、官能基として水酸基を有するものであり、数平均分子量は3.7万であった。

【0055】このアクリル系重合体に、この重合体100部あたり、2-イソシアナートエチルメタクリレート

2. 25部とジブチル錫ジラウレート0.02部を添加し、90℃で1時間反応させて、ポリマー分子中に不飽和二重結合（メタクリロイル基）を1分子あたり5個（計算値）導入した。このように不飽和二重結合を導入したアクリル系重合体からなる剥離性ポリマーを主剤とし、この主剤100部あたり、光架橋剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン3部を配合して、長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤とした。これを使用した以外は、実施例1と同様にして、剥離シートを作製した。

【0056】比較例1

アクリロイル化ベンゾフェノン2.5gを使用しなかった以外は、実施例1と同様にして、側鎖に紫外線を吸収することによりラジカルを発生する光開始基を有しないA-B型ジブロック共重合体からなるアクリル系重合体を得た。このアクリル系重合体を剥離性ポリマーとし、このポリマーを主剤として、これ単独で長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤とした。これを使用した以外は、実施例1と同様にして、剥離シートを作製した。

【0057】比較例2

実施例1で得た長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤を基材に塗布し、加熱乾燥したのち、紫外線照射による架橋処理を施さなかった以外は、実施例1と同様にして、

剥離シートを作製した。

【0058】上記の実施例1～4および比較例1, 2の各剥離シートについて、下記の方法により、粘着面に対する剥離性試験および残留接着力試験を行った。これらの結果は、表1に示されるとおりであった。

【0059】＜粘着面に対する剥離性試験＞剥離シートにアクリル系粘着テープ〔日東電工（株）製の「No. 31B」〕の粘着面を、自重2kgのローラーにより貼り付け、室温（23℃）または100℃の雰囲気下、50g/cm²の荷重をかけた状態で24時間放置した。その後、荷重を解き、引張り試験機により、室温（23℃）で300mm/分の速度で粘着テープを180°剥離し、その剥離力（N/20mm幅）を測定した。この測定値が大きいと、粘着テープの巻き戻し力が大きくなり、巻き戻し作業性が悪くなることを意味している。

【0060】＜残留接着力試験＞上記剥離力測定後のアクリル系粘着テープをSUS板に自重2kgのローラーにより貼り付け、室温（23℃）で30分放置後、引張り試験機により、室温で300mm/分の速度で粘着テープを180°剥離し、その接着力（N/20mm幅）を測定した。この測定値を、剥離シートに貼り合わせなかったアクリル系粘着テープの接着力をブランクとして、下記の式により、残留接着力を求めた。

剥離シート貼り合わせ後の接着力

$$\text{残留接着力 (\%)} = \frac{\text{剥離シート貼り合わせ後の接着力}}{\text{ブランクの接着力}} \times 100$$

【0061】

表1

	剥離力 (N/20mm幅)		残留接着力 (%)	
	室 温	100℃	室 温	100℃
実施例1	0.33	0.47	104	101
実施例2	0.28	0.34	106	102
実施例3	0.47	0.48	100	97
実施例4	0.23	0.31	102	99
比較例1	0.30	3.8	101	78
比較例2	0.29	4.2	101	70

【0062】上記表1の結果から明らかなように、側鎖に長鎖アルキル基を有するとともに、紫外線に活性な基を有する剥離性ポリマーを主剤とし、紫外線の照射により、架橋処理を施した実施例1～4の各剥離シートは、高温（100℃）での剥離力の増加が少なく、耐熱性にすぐれた剥離性能を発揮しており、残留接着力の低下も少ないものであることがわかる。

【0063】これに対し、紫外線に活性な基を有しない剥離性ポリマーを使用した比較例1の剥離シートと、紫

外線照射による架橋処理を施さなかった比較例2の剥離シートは、いずれも、高温（100℃）での剥離力の増加が認められ、残留接着力の低下も大きいものであることがわかる。

【0064】

【発明の効果】以上のように、本発明は、側鎖に長鎖アルキル基を有するとともに、紫外線に活性な基を有する剥離性ポリマーを主剤とし、紫外線照射による架橋処理を施したことにより、耐熱性の改良された、とくに10

0℃以上の加熱を行っても剥離性能が低下することのない、工業的に有用な長鎖アルキルペンダント系剥離処理

剤とこの剥離処理剤を使用した剥離処理方法を提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 土井 知子
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

Fターム(参考) 4D075 AE19 BB42Z BB46Z CA07
CA18 DA04 DA25 DB01 DB18
DB20 DB31 DC21 DC36 EA06
EA09 EA10 EA21 EB19 EB20
EB22 EB33 EB35 EB38
4J026 HA12 HA25 HA39 HB12 HB25
HB39 HB45 HE01 HE02